

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Doc. 1-1 on ss 3 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Surfactant granulate prepn. with high bulk wt. - by simultaneous granulation and drying of liq. or pasty surfactant compsn. contg. non-surfactant liq.

Patent Number : DE4127323

International patents classification : C11D-011/00 C11D-017/06 C11D-001/72 C11D-001/831 C11D-017/00

• Abstract :

DE4127323 A In prepn. of a surfactant granulate with washing and cleaning activity and with bulk wt. above 500 g/l, by granulation of a surfactant compsn. contg. a non-surfactant liq. component, a surfactant compsn. which is liq. or pasty at 20-40 deg. C and normal pressure is granulated and dried at the same time, pref. with admixture of an (in)organic solid.

ADVANTAGE - The granulate is free-flowing, dust-free, and stable on storage, and does not become discoloured. The content of non-surfactant liq. component is not critical. The choice of surfactant is not limited, i.e. it may be anionic, nonionic, amphoteric and/or cationic. Nonionic surfactants, which cannot be prepd. by spray-drying, can be obtd.

EP-603207

B A process for the production of washing- and cleaning-active surfactant granules having an apparent density above 500 g/l by granulation of a surfactant formulation which contains a non-surface-active liquid component and which is present in liquid to paste-like form under normal pressure at temperatures of 20 to 40 deg. C, characterised in that the surfactant formulation is granulated and, at the same time, dried, optionally with addition of an inorganic or organic solid, drying being understood to be the partial or complete removal of the non-surface-active liquid component. (Dwg.0/0)

US5516447 A

The invention claimed is:

A process for the production of washing- and cleaning-active surfactant granules, wherein said granules are prepared from a composition consisting of 40 to 70% by weight of surfactant and reciprocally 60-30% by weight of a non-surface-active liquid component, and having a liquid to paste-like form under normal pressure at temperatures of 20deg. to 40deg. C., said composition being introduced to a fluidized bed and granulated and, at the same time, totally or partially freed from the non-surface-active liquid component, optionally with addition of: (a) 0.5 to 10% by weight, based on the surfactant composition, of mono- or polyhydric alcohols, (b) 0.001 to 15% by weight, based on the surfactant composition, of dyes or foam inhibitors, and (c) 10 to 50% by weight, based on the sum total of surfactant composition and solid, of solid additives selected from the group consisting of alkali metal carbonates, alkali metal sulfates, zeolite, salts of citric acid, peroxy bleaches, bleach activators, polyethylene glycols having a relative molecular weight in the range from 4000 to 20,000 and ethoxylated fatty alcohols containing 20 to 80 ethylene oxide groups to the surfactant composition, and wherein the granules are discharged from the fluidized bed via a grading step by a countercurrent air-stream which is adjusted so that only particles smaller than 50 mum in size are removed from the granules, said granules having an apparent density above 500 g/l. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE4127323 A1 19930225 DW1993-09 C11D-011/00 8p * AP: 1991DE-4127323 19910820
WO9304162 A1 19930304 DW1993-11 C11D-017/06 Ger 29p
AP: 1992WO-EP01831 19920811 DSNW: CA JP KR US DSRW:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL SE
EP-603207 A1 19940629 DW1994-25 C11D-017/06 Ger FD:
Based on WO9304162 AP: 1992EP-0917099 19920811; 1992WO-EP01831 19920811 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE
JP06510070 W 19941110 DW1995-04 C11D-017/06 7p FD:
Based on WO9304162 AP: 1992WO-EP01831 19920811; 1993JP-0504079 19920811
EP-603207 B1 19950510 DW1995-23 C11D-017/06 Ger 16p FD:
Based on WO9304162 AP: 1992EP-0917099 19920811; 1992WO-EP01831 19920811 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE
DE59202174 G 19950614 DW1995-29 C11D-017/06 FD: Based on EP-603207; Based on WO9304162 AP: 1992DE-5002174 19920811; 1992EP-0917099 19920811; 1992WO-EP01831 19920811
ES2071513 T3 19950616 DW1995-31 C11D-017/06 FD: Based on EP-603207 AP: 1992EP-0917099 19920811
US5516447 A 19960514 DW1996-25 C11D-011/00 7p FD:
Based on WO9304162 AP: 1992WO-EP01831 19920811; 1994US-0196141 19940222
KR-204549 B1 19990615 DW2000-63 C11D-017/06 AP: 1992WO-EP01831 19920811; 1994KR-0700499 19940218
Priority n° : 1991DE-4127323 19910820
Covered countries : 20
Publications count : 9
Cited patents : EP-191396; EP-364881; US3915878; WO9201036

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
Inventor(s) : BAUER V; JACOBS J; KISCHKE D; KRAEPLIN P; SYLDATH A

• Accession codes :

Accession N° : 1993-067797 [09]
Related Acc. N° : 1993-093989

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-A01B1 D11-A01B2 D11-A03A1 D11-D03 E10-A09A

• Update codes :

Basic update code : 1993-09
Equiv. update code : 1993-11; 1994-25;

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Sec. Acc. n° CPI : C1993-030131

E10-A09B4 E10-A09B8 E10-E04M3
Derwent Classes : D25 E19

1995-04; 1995-23; 1995-29; 1995-31; 1996-
25; 2000-63

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 603 207 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **10.05.95** 51 Int. Cl.⁶: **C11D 17/06, C11D 11/00**
- 21 Anmeldenummer: **92917099.1**
- 22 Anmeldetag: **11.08.92**
- 86 Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP92/01831
- 87 Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 93/04162 (04.03.93 93/06)

54 VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TENSIDGRANULATEN.

- | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>30 Priorität: 20.08.91 DE 4127323</p> <p>43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.06.94 Patentblatt 94/26</p> <p>45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
10.05.95 Patentblatt 95/19</p> <p>84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE</p> <p>56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 191 396
EP-A- 0 364 881
WO-A-92/01036
US-A- 3 915 878</p> | <p>73 Patentinhaber: Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien</p> <p>D-40191 Düsseldorf (DE)</p> <p>72 Erfinder: Bauer, Volker
Marconistrasse 13
D-40589 Düsseldorf (DE)
Erfinder: JACOBS, Jochen
Teschensudberg 50
D-5600 Wuppertal 12 (DE)
Erfinder: KISCHKEL, Ditmar
Schwanenstrasse 20
D-4019 Monheim (DE)
Erfinder: KRAEPLIN, Peter
Baumschulenweg 25
D-3280 Genthin (DE)
Erfinder: SYLDATH, Andreas
Am Nettchesfeld 25
D-4000 Düsseldorf 13 (DE)</p> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 603 207 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate gemäß Patentanspruch 1 sowie ein Tensidgranulat, hergestellt nach dem Verfahren, gemäß Patentanspruch 17. Die lagerstabilen und staubfreien Granulate weisen ein erhöhtes Schüttgewicht auf.

Die wirtschaftliche Synthese von hellfarbigen Tensidpulvern, insbesondere von Aniontensiden auf der Basis von Fettalkylsulfaten (FAS) und Alkylbenzolsulfonaten (ABS), ist heute gesicherter Stand des technischen Wissens. Die entsprechenden Tensidsalze fallen dabei in wäßrigen Zubereitungsformen an, wobei Wassergehalte im Bereich von etwa 20 bis 80 Gew.-% und insbesondere von etwa 35 bis 60 Gew.-% einstellbar sind. Produkte dieser Art haben bei Raumtemperatur eine pastenförmige bis schneidfähige Beschaffenheit, wobei bei Raumtemperatur die Fließ- und Pumpfähigkeit solcher Pasten schon im Bereich von etwa 50 Gew.-% Aktivsubstanz eingeschränkt ist oder verlorenggeht, so daß bei der Lagerung und bei der Weiterverarbeitung solcher Pasten, insbesondere bei ihrer Einarbeitung in Mischungen, beispielsweise in Wasch- und Reinigungsmittel, beträchtliche Probleme entstehen. Es ist dementsprechend ein altes Bedürfnis, Waschmitteltenside in trockener, insbesondere rieselfähiger Form zur Verfügung zu stellen. Tatsächlich gelingt es auch, durch die konventionelle Trocknungstechnik, insbesondere im Sprühturm, rieselfähige Tensidpulver, beispielsweise rieselfähige FAS-Pulver, zu gewinnen. Hier zeigen sich jedoch gravierende Einschränkungen, die insbesondere die Wirtschaftlichkeit des großtechnischen Einsatzes der so gewonnenen Pulver, insbesondere solcher FAS-Pulver in Frage stellen. Über den Turm getrocknetes FAS-Pulver beispielsweise zeigt ein sehr geringes Schüttgewicht, so daß bei der Verpackung und dem Vertrieb dieser Pulver unrentable Verhältnisse auftreten oder diese Pulver durch Granulation zu schwereren Granulaten kompaktiert werden müssen. Aber auch schon bei der Herstellung der Turmpulver können sicherheitstechnische Bedenken eine derart stark einschränkende Fahrweise der Turmtrocknung erforderlich machen, daß hier praktische Schwierigkeiten auftreten. So lassen sicherheitstechnische Untersuchungen an Turmpulver auf Basis FAS mit 20 Gew.-% oder höheren Gehalten an Aktivsubstanz erkennen, daß die Zerstäubungstechnik derartiger Formulierungen nur sehr eingeschränkt möglich ist und beispielsweise Turmeintrittstemperaturen unterhalb 200 °C erfordert. Ein weiterer Nachteil der Sprühtrocknungstechnik besteht darin, daß im Turm Anbackungen auftreten können, die zu braunen Verfärbungen des Pulvers führen.

Vergleichbare oder andere Schwierigkeiten treten bei der Umwandlung wäßriger, insbesondere pastenförmiger Zubereitungsformen zahlreicher anderer wasch- und reinigungsaktiver Tensidverbindungen zu lagerbeständigen Feststoffen auf. Als weitere Beispiele für anionaktive fettchemische Tensidverbindungen sind die bekannten Sulfofettsäuremethylester (Fettsäuremethylestersulfonate, MES) zu nennen, die durch α -Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen oder tierischen Ursprungs mit überwiegend 10 bis 20 Kohlenstoffatomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen, insbesondere den entsprechenden Alkalisalzen, hergestellt werden. Durch die Esterspaltung entstehen aus ihnen die entsprechenden Sulfofettsäuren bzw. ihre Di-Salze, denen ebenso wie Mischungen aus Di-Salzen und Sulfofettsäuremethylester-Mono-Salzen wichtige wasch- und reinigungstechnische Eigenschaften zukommen. Aber auch in anderen Tensidklassen treten vergleichbare Probleme beim Versuch der Trockendarstellung der entsprechenden tensidischen Rohstoffe auf. Verwiesen sei hier auf wasch- und reinigungsaktive Alkylglykosidverbindungen. Zur Gewinnung hellfarbiger Reaktionsprodukte ist bei ihrer Synthese in der Regel eine abschließende Bleiche, beispielsweise mit wäßrigem Wasserstoffperoxid erforderlich, so daß auch hier die heutige Technologie zur wäßrigen Pastenform führt. Solche wäßrigen Alkylglykosid-Pasten (APG-Pasten) sind beispielsweise durch Hydrolyse oder mikrobielle Verunreinigungen stärker gefährdet als entsprechende Trockenprodukte. Auch hier bereitet eine einfache Trocknung nach bisher üblichen Technologien beträchtliche Schwierigkeiten. Schließlich kann aber auch schon die Trocknung einer wäßrigen Paste der Alkalisalze waschaktiver Seifen und/oder von ABS-Pasten beträchtliche Probleme mit sich bringen.

Eine Alternative zur Sprühtrocknung tensidischer Pasten stellt die Granulierung dar. So beschreibt die europäische Patentanmeldung EP 403 148 ein Verfahren zur Herstellung von FAS-Granulaten, die in kaltem Wasser dispergierbar sind. Dabei wird eine hochkonzentrierte wäßrige FAS-Paste, die weniger als 14 Gew.-% Wasser und weniger als 20 Gew.-% weitere Zusätze enthält, bei Temperaturen zwischen 10 und 45 °C solange mechanisch bearbeitet, bis Granulate entstehen. Auf diese Weise werden zwar FAS-Granulate erhalten, die bereits bei Waschttemperaturen zwischen 4 und 30 °C dispergiert werden; die einzuhaltende Verfahrenstemperatur und der relativ geringe maximale Wassergehalt der Tensidpaste stellen jedoch kritische Verfahrensparameter dar. Außerdem ist nicht offenbart, welche Schüttgewichte die nach diesem Verfahren hergestellten Granulate aufweisen.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP 402 112 ist ein Verfahren zur Herstellung von FAS- und/oder ABS-Granulaten bekannt, wobei die Neutralisierung der Aniontenside in Säureform zu einer Paste mit maximal 12 Gew.-% Wasser unter Zugabe von Hilfsstoffen wie Polyethylenglykolen, ethoxylierten Alkoholen oder Alkylphenolen, welche einen Schmelzpunkt oberhalb 48 °C aufweisen, und die Granulierung in einem schnellaufenden Mischer erfolgt. Wiederum stellt die einzuhaltende Wassermenge einen kritischen Verfahrensparameter dar. Außerdem ist nicht offenbart, welche Schüttgewichte die nach diesem Verfahren erhaltenen Tensidgranulate aufweisen.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP 402 111 ist ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate mit einem Schüttgewicht zwischen 500 und 1200 g/l bekannt, wobei eine Tensid-Zubereitungsform, die als Flüssigkomponente Wasser enthält und zusätzlich organische Polymere und Buildersubstanzen enthalten kann, mit einem feinteiligen Feststoff versetzt und in einem Hochgeschwindigkeitsmischer granuliert wird. Auch hier stellt der Wassergehalt der Tensidpaste einen kritischen Verfahrensparameter dar. Wenn der Wassergehalt der Tensid-Paste zu hoch ist, wird der Feststoff dispergiert, so daß er nicht mehr als Deagglomerierungsmittel wirken kann. Überschreitet der Feststoffgehalt andererseits einen bestimmten Wert, so besitzt die Masse nicht die für die Granulation notwendige Konsistenz.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 364 881 ist ein Verfahren zur Herstellung rieselfähiger, tensidhaltiger Granulate mit einem von 650 bis 1000 g/l Schüttgewicht bekannt, wobei eine Tensid-Zubereitungsform, die Wasser [d.h., eine nicht-tensidische Flüssigkomponente] enthält, zuerst granuliert und dann (fakultativ) getrocknet wird. Bei dieser bekannten, zwingend unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 20 °C und 40 °C in flüssiger bis pastöser Form vorliegenden Tensid-Zubereitungsform erfolgt die Stufe der Trocknung zeitlich verschoben gegenüber der Granulierung und nicht gleichzeitig mit dieser letzten.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung schwerer, rieselfähiger Tensidgranulate bereitzustellen, bei dem der Gehalt an einer nicht-tensidischen Flüssigkomponente keinen kritischen Verfahrensparameter darstellt.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate mit einem Schüttgewicht oberhalb 500 g/l durch Granulierung einer Tensid-Zubereitungsform, die eine nicht-tensidische Flüssigkomponente aufweist, wobei eine Tensid-Zubereitungsform, welche unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C in flüssiger bis pastöser Form vorliegt, gewünschtenfalls unter Zumischung eines anorganischen oder organischen Feststoffes granuliert und gleichzeitig getrocknet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt den Vorteil, daß es nicht auf die Herstellung von Granulaten nur einiger weniger Tenside beschränkt ist, sondern daß nach diesem Verfahren rieselfähige Granulate von anionischen, nichtionischen, amphoteren, kationischen Tensiden und Mischungen aus diesen herstellbar sind, wobei die Zusammensetzung der Granulate vorherbestimmt werden kann. Dabei ist die Herstellung von Aniontensiden oder Niotensiden bzw. von Mischungen aus Aniontensiden und Niotensiden bevorzugt. Insbesondere besitzt das erfindungsgemäße Verfahren Vorteile gegenüber dem Sprühtrocknungsverfahren, da nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Granulate, die nichtionische Tenside, welche aufgrund ihres bekannten Pluming-Verhaltens durch Sprühtrocknung nicht zugänglich sind, enthalten, herstellbar sind. Außerdem treten aufgrund der vorzugsweise niedrigeren Prozeßtemperaturen und der schonenden Trocknung keine Verbräunungen der Granulate auf.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Tensid-Zubereitungsform, die unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C in flüssiger bis pastöser Form vorliegt, enthält in einer ersten Ausführungsform eine Mischung aus einem oder mehreren Tensiden und einer nicht-tensidischen Flüssigkomponente, die Bestandteile organischer und/oder anorganischer Natur enthält. In einer weiteren Ausführungsform besteht die Tensid-Zubereitungsform aus mindestens zwei separaten Teilen, wovon der erste eine Mischung aus einem oder mehreren Tensiden und einer nicht-tensidischen Flüssigkomponente, die Bestandteile organischer und/oder anorganischer Natur enthält, ist und der zweite bzw. die folgenden Teile jeweils entweder ein oder mehrere unter Normaldruck und bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C in flüssiger bis pastöser Form vorliegende Tenside, welche wenigstens teilweise von den Tensiden des ersten Teils verschieden sind, oder eine weitere Mischung aus einem oder mehreren Tensiden, welche wenigstens teilweise von den Tensiden des ersten Teils verschieden sind, und einer nicht-tensidischen Flüssigkomponente, die Bestandteile organischer und/oder anorganischer Natur enthält, darstellt. Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sieht vor, daß mindestens ein Bestandteil der nicht-tensidischen Flüssigkomponente nicht in die genannten tensidhaltigen Teile der Tensid-Zubereitungsform eingearbeitet, sondern separat zugesetzt wird. Bei den im folgenden angegebenen und auf die Tensid-Zubereitungsform bezogenen Mengenangaben wird jedoch davon ausgegangen, daß in die Tensid-Zubereitungsform ggf. sowohl die einzelnen tensidhaltigen Teile der Tensid-Zubereitungsform als auch Bestandteile der nicht-tensidischen

Flüssigkomponente eingerechnet werden, die separat und nicht in homogener Mischung mit Tensiden zugesetzt werden.

Die nicht-tensidische Flüssigkomponente, die einen oder mehrere Bestandteile enthalten kann, besitzt unter Normaldruck einen Siedepunkt bzw. einen Siedebereich vorzugsweise unterhalb 250 °C und insbesondere unterhalb 200 °C. Mit besonderem Vorteil enthält die nicht-tensidische Flüssigkomponente Bestandteile, die bei Normaldruck zwischen 60 und 180 °C siedend. Als gegebenenfalls vorhandener organischer Bestandteil der nicht-tensidischen Flüssigkomponente werden vorzugsweise mono- und/oder polyfunktionelle Alkohole, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, sekundär- und tertiär-Butanol, Pentanol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Glycerin oder Mischungen aus diesen eingesetzt. Vorzugsweise beträgt der Anteil der als nicht-tensidische Flüssigkomponente eingesetzten mono- und/oder polyfunktionellen Alkohole 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Tensid-Zubereitungsform.

Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, als anorganischen Bestandteil der nicht-tensidischen Flüssigkomponente Wasser, gegebenenfalls zusammen mit organischen Bestandteilen wie Ethanol, 1,2-Propandiol oder Glycerin einzusetzen. Dabei beträgt der Anteil des Wassers vorzugsweise 25 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Tensid-Zubereitungsform. Der Anteil der nichttensidischen Flüssigkomponente insgesamt beträgt vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% und insbesondere 45 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Tensid-Zubereitungsform.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonate, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- und innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation erhältlich sind. Insbesondere werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), die durch α -Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 10 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen, zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, sowie die durch die Esterspaltung erhältlichen α -Sulfofettsäuren bzw. ihre Di-Salze hergestellt. Auch die Herstellung von Mischungen der Mono-Salze und Di-Salze mit weiteren Tensiden, beispielsweise mit Alkylbenzolsulfonaten, ist bevorzugt.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, z.B. aus Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. Ebenso eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride. Insbesondere ist jedoch die Herstellung von Tensidgranulaten, die C₁₂-C₁₈-Alkylsulfate (FAS) bzw. C₁₆-C₁₈-Alkylsulfate (TAS) allein oder zusammen mit weiteren Tensiden enthalten, bevorzugt.

Als weitere anionische Tenside, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in granularer Form herstellbar sind, sind Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten oder ethylenisch ungesättigten Fettsäuren zu nennen. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseifen zusammengesetzt sind. Insbesondere werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Granulate hergestellt, die Seife in Abmischung mit weiteren Tensiden enthalten.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium-, Calcium- und Ammoniumsalze sowie als wasserlösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie in Form wässriger Zubereitungen, insbesondere in Form etwa 30 bis 60 Gew.-%iger wässriger Zubereitungen, in denen die Aniontenside bei ihrer Herstellung durch Neutralisation der entsprechenden Säuren anfallen, eingesetzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Granulate enthalten vorzugsweise nichtionische Tenside, insbesondere zusammen mit anionischen Tensiden, beispielsweise Alkylbenzolsulfonat und/oder Fettalkylsulfat. Die nichtionischen Tenside leiten sich vorzugsweise von flüssigen ethoxylierten, insbesondere primären Alkoholen mit vorzugsweise 9 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ab, in denen der Alkoholrest linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch lineare Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-

Atomen bevorzugt, wie z.B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeschränkte Homologenverteilung (narrow range ethoxylates, nre) auf. Insbesondere sind Alkoholethoxylate bevorzugt, die durchschnittlich 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen aufweisen. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₉-C₁₁-Oxoalkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und insbesondere C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO oder 4 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO.

Weiterhin können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Granulate als nichtionische Tenside Alkylglykoside der allgemeinen Formel R-O-(G)_x, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 2 liegt und insbesondere deutlich kleiner als 1,4 ist.

Der Anteil der Tenside beträgt vorzugsweise 20 bis 75 Gew.-% und insbesondere 35 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Tensid-Zubereitungsform.

Als weitere Bestandteile enthält die Tensid-Zubereitungsform vorzugsweise Zusatzstoffe, die Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln sind. Insbesondere werden im erfindungsgemäßen Verfahren Tensid-Zubereitungen eingesetzt, die Zusatzstoffe in Mengen von 0,001 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Tensid-Zubereitungsform, enthalten. Besonders bevorzugte Zusatzstoffe sind Farbstoffe, Schauminhibitoren, Bleichmittel und/oder die Löslichkeit verbessernde Bestandteile.

Geeignete Farbstoffe sind temperaturstabile Farbstoffe, vorzugsweise Pigmentfarbstoffe, die vorteilhafterweise in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Tensid-Zubereitungsform, eingesetzt werden.

Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher und synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Auch von C₁₂-C₂₀-Alkylaminen und C₂-C₆-Dicarbonsäuren abgeleitete Bisacylamide sind brauchbar. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Der Gehalt der Tensid-Zubereitungsform an Schauminhibitoren beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate, Peroxaphthalate, Diperazelainsäure oder Diperdodecandisäure. Insbesondere ist es auch bevorzugt, in Tensid-Zubereitungsformen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, Wasserstoffperoxid als Bleichmittel einzusetzen. Der Gehalt der Tensid-Zubereitungsform an Bleichmittel beträgt vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere beträgt der Gehalt an Wasserstoffperoxid 0,5 bis 5 Gew.-%.

Zu den Bestandteilen, welche die Löslichkeit verbessern, gehören flüssige, pastöse und feste Verbindungen, die in den übrigen Bestandteilen der Tensid-Zubereitungsform löslich oder dispergierbar sind. Vorzugsweise werden als die Löslichkeit verbessernde Bestandteile Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 20 000 und hochethoxylierte Fettalkohole mit 14 bis 80 Ethylenoxidgruppen pro Mol Alkohol, insbesondere C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 20 bis 60 Ethylenoxidgruppen, beispielsweise Talgfettalkohol mit 30 EO oder 40 EO eingesetzt. Dabei ist der Einsatz von Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 besonders bevorzugt. Diese Polyethylenglykole werden vorteilhafterweise als separater Bestandteil der nicht-tensidischen Flüssigkomponente eingesetzt. Der Gehalt der Tensid-Zubereitungsform an diesen die Löslichkeit der fertigen Granulate verbessernden Bestandteilen beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 10 Gew.-%.

Die Tensid-Zubereitungsform wird gleichzeitig granuliert und getrocknet. Dabei wird unter "Trocknung" das teilweise oder vollständige Entfernen der nicht-tensidischen Flüssigkomponente verstanden. Falls gewünscht, können Restwerte an freiem, das heißt nicht-gebundenem Wasser und/oder mono- und/oder polyfunktionellen Alkoholen vorhanden sein, solange die fertigen Granulate rieselfähig und nicht klebend sind. Vorzugsweise wird jedoch ein Gehalt an freiem Wasser von 10 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die fertigen Granulate, nicht überschritten.

Die Herstellung der Tensidgranulate kann erfindungsgemäß in allen Vorrichtungen erfolgen, in denen eine Granulierung unter gleichzeitiger Trocknung durchgeführt werden kann. Beispiele hierfür sind beheizbare Mischer und Granulatoren, insbesondere Granulatoren vom Typ Turbo dryer ^(R) (Vorrichtung der Firma

Vomm, Italien). In einer bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung jedoch vor, daß die Kombination dieser beiden Verfahrensschritte in einer batchweise oder kontinuierlich laufenden Wirbelschicht durchgeführt wird. Es ist insbesondere bevorzugt, das Verfahren kontinuierlich in der Wirbelschicht durchzuführen. Dabei kann die Tensid-Zubereitungsform bzw. können die einzelnen Teile der Tensid-Zubereitungsform gleichzeitig oder nacheinander über eine, beispielsweise über eine Düse mit mehreren Öffnungen, oder über mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht werden. Dabei ist es auch möglich, einen Bestandteil der nicht-tensidischen Flüssigkomponente, welcher nicht in die Tensid-Zubereitungsform eingearbeitet wurde, gleichzeitig und separat zuzusetzen. Die Düse bzw. die Düsen und die Sprühhichtung der zu versprühenden Produkte können beliebig angeordnet sein. Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von mindestens 0,4 m. Insbesondere sind Wirbelschicht-Apparate bevorzugt, die eine Bodenplatte mit einem Durchmesser zwischen 0,4 und 5 m, beispielsweise 1,2 m oder 2,5 m, besitzen. Es sind jedoch auch Wirbelschicht-Apparate geeignet, die eine Bodenplatte mit einem größeren Durchmesser als 5 m aufweisen. Als Bodenplatte wird vorzugsweise eine Lochbodenplatte oder eine Conidurplatte (Handelsprodukt der Firma Hein & Lehmann, Bundesrepublik Deutschland) eingesetzt. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Wirbelluftgeschwindigkeiten zwischen 1 und 8 m/s und insbesondere zwischen 1,5 und 5,5 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorteilhafterweise über eine Größenklassierung der Granulate. Diese Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, daß erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. In einer bevorzugten Ausführungsform setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei vorzugsweise zwischen 80 und 400 °C, insbesondere zwischen 90 und 350 °C. Die Wirbelluft kühlt sich durch Wärmeverluste und durch die Verdampfungswärme der Bestandteile der nicht-tensidischen Flüssigkomponente ab. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Temperatur der Wirbelluft etwa 5 cm oberhalb der Bodenplatte 60 bis 120 °C, vorzugsweise 65 bis 90 °C und insbesondere 70 bis 85 °C. Die Luftaustrittstemperatur liegt vorzugsweise zwischen 60 und 120 °C, insbesondere unterhalb 100 °C und mit besonderem Vorteil zwischen 70 und 85 °C. Bei dem bevorzugt durchgeführten Verfahren in der Wirbelschicht ist es notwendig, daß zu Beginn des Verfahrens eine Startmasse vorhanden ist, die als anfänglicher Träger für die eingesprühte Tensid-Zubereitungsform dient. Als Startmasse eignen sich vor allem Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere solche, die auch als Feststoffe in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können und die eine Korngrößenverteilung aufweisen, welche in etwa der Korngrößenverteilung der fertigen Granulate entspricht. Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, als Startmasse Tensidgranulate einzusetzen, die bereits bei einem vorangegangenen Verfahrensablauf erhalten wurden.

In der Wirbelschicht verdampfen die Bestandteile der nicht-tensidischen Flüssigkomponente teilweise oder vollständig. Es entstehen angetrocknete bis getrocknete Keime, die mit weiteren Mengen eingebrachter Tensid-Zubereitungsform umhüllt, granuliert und wiederum gleichzeitig getrocknet werden.

Eine besonders wichtige Ausführungsform sieht dabei vor, daß die Tensid-Zubereitungsform unter Zumischung eines anorganischen oder organischen Feststoffes granuliert und gleichzeitig getrocknet wird, wobei des Feststoff pneumatisch über Blasleitungen eingestäubt werden kann. Dieser Feststoff, der als Träger für die Tensid-Zubereitungsform dient, besteht dabei vorzugsweise aus Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln. Geeignete Feststoffe sind beispielsweise Tenside bzw. Tensid-Gemische, die durch Granulierung, durch Sprühtrocknung oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden und zur Erhöhung der Tensidkonzentration im fertigen Granulat recycliciert werden. Insbesondere ist der Einsatz von sprühgetrockneten und/oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Tensidgranulaten bevorzugt. Mit Vorteil können als Feststoffe - alternativ zur Einarbeitung in die Tensid-Zubereitungsform - auch hochethoxylierte Fettalkohole mit beispielsweise 20 bis 80 EO, vorzugsweise 20 bis 60 EO und insbesondere Talgfettalkohol mit 30 oder 40 EO, eingesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden als Feststoffe nicht-tensidische Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise ein oder mehrere Bestandteile aus der Gruppe der Alkalicarbonat, Alkalisulfate, kristallinen und amorphen Alkalisilikate und Schichtsilikate sowie Zeolith, insbesondere Zeolith NaA in Waschmittelqualität, Salzen der Citronensäure, festen Peroxybleichmittel und gegebenenfalls Bleichaktivatoren und festen Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse größer oder gleich 2 000, insbesondere zwischen 4000 und 20 000, eingesetzt.

Vorzugsweise werden als Feststoffe feinteilige Materialien eingesetzt, die entweder bereits in diesem Zustand direkt herstellbar, käuflich erwerblich oder durch übliche Zerkleinerungsmethoden, beispielsweise durch das Mahlen mit üblichen Mühlen, in diesen feinteiligen Zustand überführt werden. Bevorzugte Feststoffe besitzen beispielsweise nicht mehr als 5 Gew-% an Teilchen mit einem Durchmesser oberhalb 2

mm und vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser oberhalb 1,6 mm. Insbesondere sind Feststoffe bevorzugt, die zu mindestens 90 Gew.-% aus Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb von 1,0 mm bestehen. Beispiele hierfür sind Alkalicarbonate mit mehr als 90 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser kleiner oder gleich 0,5 mm und Zeolith NaA-Pulver in Waschmittelqualität, welcher zu mindestens 90 Gew.-% Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb 0,03 mm enthält. Mit besonderem Vorteil werden die zugesetzten Feststoffe in Mengen von 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe aus Tensid-Zubereitungsform und Feststoff, eingesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform werden die Tensidgranulate beansprucht, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind. Bevorzugte Tensidgranulate weisen einen Gehalt von 10 bis 100 Gew.-%, insbesondere von 30 bis 80 Gew.-% und mit besonderem Vorteil zwischen 40 und 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Granulat, an Tensiden auf. Reine Tensidgranulate werden erhalten, wenn die nicht-tensidische Flüssigkomponente vollständig verdampft und das Granulat somit vollständig getrocknet wird und der gegebenenfalls zugesetzte Feststoff aus einem reinen Tensidmaterial besteht. In diesem Fall werden vorzugsweise Tensidgranulate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden und nun als Feststoff in dem erfindungsgemäßen Verfahren dienen, gegebenenfalls auf die gewünschte Korngrößenverteilung zerkleinert und recycliert. Der Gehalt der Granulate an Tensiden ist dabei auf jeden der gewünschten Werte einstellbar.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Tensidgranulate weisen vorzugsweise ein Schüttgewicht zwischen 550 und 1000 g/l, insbesondere zwischen 550 und 850 g/l, auf und sind staubfrei, d.h. sie enthalten insbesondere keine Teilchen mit einer Teilchengröße unterhalb 50 µm. Ansonsten entspricht die Korngrößenverteilung der Tensidgranulate der üblichen Korngrößenverteilung eines schweren Wasch- und Reinigungsmittels des Standes der Technik. Insbesondere besitzen die Tensidgranulate eine Korngrößenverteilung, bei der maximal 5 Gew.-%, vorzugsweise maximal 3 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser oberhalb 2,5 mm und maximal 5 Gew.-%, mit besonderem Vorteil maximal 3 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser unterhalb 0,1 mm aufweisen. Die Tensidgranulate zeichnen sich durch ihre Hellfärbigkeit und durch ihre Rieselfähigkeit aus. Dabei ist eine weitere Maßnahme zur Verhinderung des Verklebens der erfindungsgemäß hergestellten Tensidgranulate nicht erforderlich. Falls gewünscht, kann jedoch ein Verfahrensschritt nachgeschaltet werden, wobei die Tensidgranulate zwecks weiterer Erhöhung des Schüttgewichts in bekannter Weise mit feinteiligen Materialien, beispielsweise mit Zeolith NaA, Soda, abgepudert werden. Diese Abpuderung kann beispielsweise während eines Verrundungsschrittes durchgeführt werden. Bevorzugte Tensidgranulate besitzen jedoch schon eine derart regelmäßige, insbesondere angenähert kugelförmige Struktur, daß ein Verrundungsschritt in der Regel nicht notwendig und daher auch nicht bevorzugt ist.

Beispiele

In den Beispielen 1 bis 10 wurde eine Tensid-Zubereitungsform, die aus einem oder mehreren separaten Teilen bestehen konnte, über eine Düse in eine Anlage zur Granuliertrocknung (AGT) der Firma Glatt, Bundesrepublik Deutschland, zusammen mit einem Feststoff granuliert und gleichzeitig getrocknet. Als Startmasse wurde jeweils ein Tensidgranulat eingesetzt, das bei einem vorangegangenen Ansatz (unter denselben Verfahrensbedingungen) gewonnen worden war und in etwa dieselbe Zusammensetzung besaß wie die fertigen Granulate der Beispiele 1 bis 10. Die Verfahrensbedingungen können der Tabelle 1 entnommen werden.

In der Tensid-Zubereitungsform wurden folgende Substanzen eingesetzt:

Sulfofon ^(R) T 55,	enthaltend 54 Gew.-% Talgfettalkoholsulfat und ca. 41 Gew.-% Wasser (Handelsprodukt des Anmelders)
Texapon ^(R) LS 35,	enthaltend 34 Gew.-% C ₁₂ -C ₁₄ -Fettalkoholsulfat und ca. 64 Gew.-% Wasser (Handelsprodukt des Anmelders)
Dehydol ^(R) LT 7,	enthaltend 99 Gew.-% C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO (Handelsprodukt des Anmelders)
Texin ^(R) ES 68,	enthaltend 53 Gew.-% Natriummonosalz des Talgfettsäuremethylesters, 11 Gew.-% Dinatriumsalz der Sulfotalgfettsäure und ca. 33 Gew.-% Wasser (Handelsprodukt des Anmelders)
PEG 400,	Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400

Diese Teile wurden jeweils separat und gleichzeitig über eine Düse in die Wirbelschicht eingebracht.

Als Feststoffe wurden eingesetzt:

Soda, Natriumcarbonat mit einem Schüttgewicht von 620 g/l (Handelsprodukt der Firma

	Matthes & Weber, Bundesrepublik Deutschland)
Wessalith ^(R) P,	Zeolith-Pulver (Handelsprodukt der Firma Degussa, Bundesrepublik Deutschland)
Trägerbead,	Zeolith-Granulat, enthaltend 67 Gew.-% Zeolith (wasserfrei gerechnet), 11 Gew.-%
5	eines polymeren Polyacrylats, 1,85 Gew.-% Talgfettalkohol mit 5 EO, 2 Gew.-%
	Natriumsulfat und 17 Gew.-% Wasser
Citrat,	Trinatriumcitrat-EP-Pulver (Dihydrat, Handelsprodukt der Firma Jungbunzlauer, Bun-
	desrepublik Deutschland)
Sulfopon ^(R) T,	Talgfettalkoholsulfat-Pulver (Handelsprodukt des Anmelders)
B 5,	gemahlenes Produkt des Beispiels 5 (Korngrößenverteilung entsprechend Sulfopon
10	^(R) T)

In allen Beispielen wurden staubfreie und nicht klebende Granulate mit hohen Tensidanteilen erhalten (siehe Tabelle 2). Der Anteil der Granulate mit einer Korngröße oberhalb 2,5 mm lag in allen Beispielen unter 5 Gew.-%.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1: Verfahrensparameter

	Beispiele									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Wirbelschicht										
- Durchmesser in mm	400	1200	1200	400	400	400	400	400	400	400
- Fläche in m ²	0,13	1,13	1,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
Wirbelluftgeschwindigkeit in m/s (unter Betriebsbedingungen)	5,1	2,35	2,62	2,8	2,6	2,6	2,7	2,6	2,6	2,6
Temperaturen in °C										
- Bodenluft	100	126	175	132	137	137	150	130	160	160
- Sichterluft	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
- Wirbelluft ca. 5 cm oberhalb der Bodenplatte	81	82	82	77	75	82	89	78	80	76
- Luftaustritt	76	76	77	73	71	75	82	70	73	71
Luftstrom in m ³ /h (unter Betriebsbedingungen)	2341	9563	10685	1300	1180	1180	1220	1180	1190	1190

Fortsetzung Tabelle 1

Luftbeladung (g H₂O/kg Luft)

Durchsatz Tensid-Zubereitung in kg/h

Sulfofon (R) T 55	20	180	520	28	42	33	33	9,0	11	14	13
Texapon (R) LS 35	---	---	---	10	---	---	---	---	---	---	---
Dehydol (R) LT 7	---	---	---	---	---	---	---	---	3	---	---
Texin (R) ES 68	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	30
PEG 400	---	---	---	---	---	3	---	---	---	---	---

Durchsatz Feststoff in kg/h

Soda	12	60	370	19	---	---	---	5,4	---	---	---
Wessalith(R) P	---	---	---	---	---	---	---	13,6	---	---	---
Trägerbead	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	25
Citrat	---	---	---	---	---	---	---	---	---	15	---
Sulfofon (R) T	---	---	---	---	20	---	---	---	20	---	---
B 5	---	---	---	---	---	19	---	---	---	---	---

Startmasse in kg

	25	120	120	20	20	20	20	20	20	20	20
--	----	-----	-----	----	----	----	----	----	----	----	----

Tabelle 2: Kenndaten der Produkte

	Beispiele									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gesamt-Tensidgehalt in Gew.-%	45,5	66,0	45,7	47	87	83	46	80,2	56,8	29,3
Wassergehalt in Gew.-%	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	7,2*	< 1	4,8	< 1
Schüttgewicht in g/l	790	615	580	630	512	540	655	505	675	685
Siebanaalyse in Gew.-%										
2,5 mm	---	---	1,9	---	---	---	---	---	---	---
1,6 mm	97,2	6,1	17,1	9,8	24,9	27,0	0,3	13,1	0,7	4,8
0,8 mm	2,8	6,2	14,0	44,4	72,8	64,0	38,1	86,0	51,3	23,0
0,6 mm	0,0	7,9	57,7	23,6	1,0	5,4	48,4	0,8	38,6	14,7
0,4 mm	---	23,7	8,4	16,4	0,6	2,8	12,0	0,1	8,6	18,7
0,2 mm	---	40,2	0,9	4,8	0,4	0,6	0,9	---	0,6	22,0
0,1 mm	---	14,0	---	1,0	0,3	0,2	0,2	---	0,2	14,3
0,05 mm	---	1,8	---	---	---	---	0,1	---	---	2,5
<0,05 mm	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

* einschließlich Wasser aus Zeolith

55 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Tensidgranulate mit einem Schüttgewicht oberhalb 500 g/l durch Granulierung einer Tensid-Zubereitungsform, die eine nicht-tensidische Flüssig-

- komponente aufweist, und die unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C in flüssiger bis pastöser Form vorliegt, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensid-Zubereitungsform gewünschtenfalls unter Zumischung eines anorganischen oder organischen Feststoffes granuliert und gleichzeitig getrocknet wird, wobei unter Trocknung das teilweise oder vollständige Entfernen der nicht-tensidischen Flüssigkomponente verstanden wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensid-Zubereitungsform Tenside bzw. Tensidgemische aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, amphoteren und kationischen Tenside, vorzugsweise Aniontenside, insbesondere Fettalkylsulfate, C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate und Sulfosäuremethylester, und/oder Niotenside, insbesondere flüssige ethoxylierte Fettalkohole mit 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen pro Mol Alkohol, enthält.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensid-Zubereitungsform aus mindestens zwei separaten Teilen besteht, wovon der erste Teil eine Mischung aus einem oder mehreren Tensiden und einer nicht-tensidischen Flüssigkomponente, die Bestandteile organischer und/oder anorganischer Natur enthält, ist und der zweite Teil bzw. die folgenden Teile jeweils entweder ein oder mehrere unter Normaldruck und bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C in flüssiger bis pastöser Form vorliegende Tenside, welche wenigstens teilweise von den Tensiden des ersten Teils verschieden sind, oder eine weitere Mischung aus einem oder mehreren Tensiden, welche wenigstens teilweise von den Tensiden des ersten Teils verschieden sind, und einer nichttensidischen Flüssigkomponente, die Bestandteile organischer und/oder anorganischer Natur enthält, darstellt.
 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht-tensidische Flüssigkomponente unter Normaldruck unterhalb 250 °C, vorzugsweise unterhalb 200 °C und insbesondere zwischen 60 und 180 °C siedet.
 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht-tensidische Flüssigkomponente mono- und/oder polyfunktionelle Alkohole, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Tensid-Zubereitungsform, eingesetzt werden.
 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht-tensidische Flüssigkomponente Wasser, vorzugsweise in Mengen von 25 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Tensid-Zubereitungsform, eingesetzt wird.
 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensid-Zubereitungsform Zusatzstoffe, die Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln sind, vorzugsweise in Mengen von 0,001 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Tensid-Zubereitungsform, enthält.
 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoffe Farbstoffe, Entschäumer, Bleichmittel und/oder die Löslichkeit verbessernde Bestandteile, insbesondere Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600, eingesetzt werden.
 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulierung und gleichzeitige Trocknung in einer Wirbelschicht batchweise oder kontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich, durchgeführt wird.
 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Tensid-Zubereitungsform bzw. die einzelnen Teile der Tensid-Zubereitungsform gleichzeitig oder nacheinander über eine oder über mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht wird bzw. werden.
 11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirbelluftgeschwindigkeit zwischen 1 und 8 m/s, vorzugsweise zwischen 1,5 und 5,5 m/s beträgt.
 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht über eine Größenklassierung der Granulate erfolgt.
 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Bodenlufttemperatur zwischen 80 und 400 °C, vorzugsweise zwischen 90 und 350 °C, die Temperatur der Wirbelluft etwa 5

cm oberhalb der Bodenplatte zwischen 60 und 120 °C, vorzugsweise zwischen 65 und 90 °C und insbesondere zwischen 70 und 85 °C, und die Luftaustrittstemperatur zwischen 60 und 120 °C, vorzugsweise unterhalb 100 °C und insbesondere zwischen 70 und 85 °C liegt.

- 5 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Feststoffe Tenside bzw. Tensid-Gemische, vorzugsweise sprühgetrocknete Tenside und/oder nach einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellte Tensidgranulate und/oder hochethoxylierte Fettalkohole mit 20 bis 80 Ethylenoxidgruppen, eingesetzt werden.
- 10 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Feststoffe nicht-tensidische Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise ein oder mehrere Bestandteile aus der Gruppe der Alkalicarbonate, Alkalisulfate, kristallinen und amorphen Alkalisilikate und Schichtsilikate sowie Zeolith, Salzen der Citronensäure, festen Peroxybleichmittel und gegebenenfalls Bleichaktivatoren und festen Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse größer oder gleich 2
15 000, insbesondere zwischen 4 000 und 20 000, eingesetzt werden.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die zugesetzten Feststoffe in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe aus Tensid-Zubereitungsform und Feststoff, eingesetzt werden.
- 20 17. Tensidgranulat, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% und insbesondere 40 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Granulat, an Tensiden enthält.
- 25 18. Tensidgranulat nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht zwischen 550 und 1000 g/l, vorzugsweise zwischen 550 und 850 g/l aufweist.
19. Tensidgranulat nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß es keine Teilchen mit einer Teilchengröße unterhalb 50 µm enthält.
- 30 20. Tensidgranulat nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß es eine regelmäßige Struktur, insbesondere eine angenäherte Kugelform aufweist.

Claims

- 35 1. A process for the production of washing- and cleaning-active surfactant granules having an apparent density above 500 g/l by granulation of a surfactant formulation which contains a non-surface-active liquid component and which is present in liquid to paste-like form under normal pressure at temperatures of 20 to 40 °C, characterized in that the surfactant formulation is granulated and, at the same
40 time, dried, optionally with addition of an inorganic or organic solid, drying being understood to be the partial or complete removal of the non-surface-active liquid component.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the surfactant formulation contains surfactants or surfactant mixtures from the group consisting of anionic, non-ionic, amphoteric and cationic surfactants,
45 preferably anionic surfactants, more particularly fatty alkyl sulfates, C₉₋₁₃ alkyl benzenesulfonates and sulfofatty acid methyl esters, and/or nonionic surfactants, more particularly liquid ethoxylated fatty alcohols containing 2 to 8 ethylene oxide groups per molecule.
- 50 3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the surfactant formulation consists of at least two separate parts of which the first contains a mixture of one or more surfactants and a non-surface-active liquid component containing organic and/or inorganic constituents while the second or following parts either contain one or more surfactants present in liquid to paste-like form under normal pressure at temperatures of 20 to 40 °C, which are at least partly different from the surfactants of the first part, or
55 another mixture of one or more surfactants, which are at least partly different from the surfactants of the first part, and a non-surface-active liquid component containing organic and/or inorganic constituents.
4. A process as claimed in claims 1 to 3, characterized in that the non-surface-active liquid component boils below 250 °C, preferably below 200 °C and, more particularly, between 60 and 180 °C under

normal pressure.

5. A process as claimed in claim 4, characterized in that mono- and/or polyhydric alcohols are used as the non-surface-active liquid component, preferably in quantities of 0.5 to 10% by weight, based on the surfactant formulation.
6. A process as claimed in claim 4 or 5, characterized in that water is used as the non-surface-active liquid component, preferably in quantities of 25 to 80% by weight, based on the surfactant formulation.
7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the surfactant formulation contains additives which are ingredients of detergents, preferably in quantities of 0.001 to 15% by weight, based on the surfactant formulation.
8. A process as claimed in claim 7, characterized in that dyes, foam inhibitors, bleaches and/or solubility improvers, more particularly polyethylene glycols having a relative molecular weight of 200 to 600, are used as the additives.
9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that granulation and drying are carried out together in a fluidized bed either in batches or continuously, preferably continuously.
10. A process as claimed in claim 9, characterized in that the surfactant formulation or the individual parts of the surfactant formulation is/are simultaneously or successively introduced into the fluidized bed through a single nozzle or through several nozzles.
11. A process as claimed in claim 9 or 10, characterized in that the flow rate of the fluidizing air is between 1 and 8 m/s and preferably between 1.5 and 5.5 m/s.
12. A process as claimed in any of claims 9 to 11, characterized in that the granules are discharged from the fluidized bed via a grading stage.
13. A process as claimed in any of claims 9 to 12, characterized in that the air temperature at the base plate is between 80 and 400 °C and preferably between 90 and 350 °C, the temperature of the fluidizing air approx. 5 cm above the base plate is between 60 and 120 °C, preferably between 65 and 90 °C and, more preferably, between 70 and 85 °C and the air exit temperature is between 60 and 120 °C, preferably below 100 °C and, more preferably, between 70 and 85 °C.
14. A process as claimed in any of claims 1 to 13, characterized in that surfactants or surfactant mixtures, preferably spray-dried surfactants and/or surfactant granules produced by the process claimed in any of claims 1 to 11 and/or highly ethoxylated fatty alcohols containing 20 to 80 ethylene oxide groups are used as the solids.
15. A process as claimed in any of claims 1 to 14, characterized in that non-surface-active ingredients of detergents and cleaning preparations, preferably one or more constituents from the group consisting of alkali metal carbonates, alkali metal sulfates, crystalline and amorphous alkali metal silicates and layer silicates, and also zeolite, salts of citric acid, solid peroxy bleaches and, optionally, bleach activators and solid polyethylene glycols having a relative molecular weight of, or more than, 2000 and, more particularly, in the range from 4000 to 20,000 are used as the solids.
16. A process as claimed in any of claims 1 to 15, characterized in that the added solids are used in a quantity of 10 to 50% by weight and, more particularly, in a quantity of 20 to 45% by weight, based on the sum total of surfactant formulation and solid.
17. Surfactant granules produced by the process claimed in any of claims 1 to 16, characterized in that they contain 10 to 100% by weight, preferably 30 to 80% by weight and, more preferably, 40 to 70% by weight, based on the final granules, of surfactants.
18. Surfactant granules as claimed in claim 17, characterized in that they have an apparent density of 550 to 1000 g/l and preferably 550 to 850 g/l.

19. Surfactant granules as claimed in claim 17 or 18, characterized in that they do not contain any particles smaller than 50 μm in size.
20. Surfactant granules as claimed in any of claims 17 to 19, characterized in that they have a regular structure, more particularly a substantially spherical form.

Revendications

1. Procédé de fabrication de granulés d'agent tensioactif, actifs pour le lavage et pour le nettoyage, ayant une densité apparente au-dessus de 500 g/l, par granulation d'une forme de préparation d'agent tensioactif, qui possède un composant liquide non tensioactif, et qui se présente sous pression normale à des températures comprises entre 20 et 40 °C sous forme liquide à pâteuse, caractérisé en ce que la forme de préparation d'agent tensioactif, si désiré en mélangeant une substance solide minérale ou organique, est granulée et en même temps est séchée, procédé dans lequel par « séchage » on comprend l'élimination partielle ou complète du composant liquide non tensioactif.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la forme de préparation d'agent tensioactif renferme des agents tensioactifs ou des mélanges d'agents tensioactifs choisis dans le groupe des agents tensioactifs anioniques, non ioniques, amphotères et cationiques, de préférence des agents tensioactifs anioniques, en particulier des sulfates d'alcoyle gras, des sulfonates de benzène d'alcoyle en C₉-C₁₃, et des esters méthyliques d'acide gras sulfonés et/ou des agents tensioactifs non ioniques, en particulier des alcools gras liquides éthoxylés ayant de 2 à 8 groupes d'oxyde d'éthylène par mol d'alcool.
3. Procédé selon la revendication 1, ou la revendication 2, caractérisé en ce que la forme de préparation d'agent tensioactif consiste en au moins deux parties séparées, parmi lesquelles la première partie est un mélange à base d'un ou plusieurs agents tensioactifs et d'un composant liquide non tensioactif, contenant les constituants de nature organique et/ou minérale et la seconde partie ou les parties suivantes respectivement représentent soit un ou plusieurs agents tensioactifs qui se présentent sous pression normale et à des températures entre 20 et 40 °C sous forme liquide à pâteuse, lesquels au moins partiellement sont différents des agents tensioactifs de la première partie, soit un autre mélange à base d'un ou plusieurs agents tensioactifs qui sont au moins partiellement différents des agents tensioactifs de la première partie, et d'un composant liquide non tensioactif, qui contient des constituants de nature organique et/ou minérale.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composant liquide non tensioactif bout sous pression normale en dessous de 250 °C, de préférence en dessous de 200 °C et en particulier entre 60 et 180 °C.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que comme composant liquide non tensioactif on met en oeuvre des alcools mono et/ou multifonctionnels, de préférence en quantités allant de 0,5 à 10 % en poids, rapportées à la forme de préparation de l'agent tensioactif.
6. Procédé selon la revendication 4 ou la revendication 5, caractérisé en ce que comme composant liquide non tensioactif on met en jeu de l'eau, de préférence en quantités allant de 25 à 80 % en poids, rapportées à la forme de préparation d'agent tensioactif.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la forme de préparation d'agent tensioactif renferme des additifs, qui sont des constituants d'agents de lavage et de nettoyage, de préférence en quantités allant de 0,001 à 15 % en poids, rapportées à la forme de préparation de l'agent tensioactif.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que comme additifs, on met en jeu des colorants, des agents anti-mousse, des agents de blanchiment et/ou des constituants qui améliorent la solubilité, en particulier des polyéthylèneglycols ayant une masse moléculaire relative comprise entre 200 et 600.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la granulation et le séchage simultané sont effectués en couche fluidisée lot par lot, ou en continu, de préférence en continu.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la forme de préparation d'agent tensioactif ou les parties individuelles de la forme de préparation d'agent tensioactif est ou sont introduites simultanément ou l'une après l'autre, par une ou par plusieurs buses dans la couche fluidisée.
- 5 11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que la vitesse de l'air tourbillonnaire s'élève entre 1 et 8 m/sec, de préférence entre 1,5 et 5,5 m/sec.
12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que l'extraction des granules de la couche fluidisée s'effectue par l'intermédiaire d'une classification des tailles de granules.
- 10 13. Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que la température de l'air de la base se situe entre 80 et 400 °C, de préférence entre 90 et 350 °C, la température de l'air tourbillonnaire environ 5 cm au-dessus de la plaque de fond entre 60 et 120 °C, de préférence entre 65 et 90 °C et en particulier entre 70 et 85 °C, et la température de sortie de l'air entre 60 et 120 °C, de préférence en dessous de 100 °C et en particulier entre 70 et 85 °C.
- 15 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'on met en jeu en tant que substances solides des agents tensioactifs ou des mélanges d'agents tensioactifs, de préférence des agents tensioactifs séchés par pulvérisation et/ou des granules d'agents tensioactifs préparés selon l'une des revendications 1 à 11, et/ou des alcools gras hautement éthoxylés ayant de 20 à 80 groupes d'oxyde d'éthylène.
- 20 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'on met en jeu en tant que substance solide, des constituants non tensioactifs d'agents de lavage et de nettoyage, de préférence un ou plusieurs constituants choisis dans le groupe formé des carbonates de métal alcalin, des sulfates de métal alcalin, des silicates de métal alcalin cristallins et amorphes et des silicates lamellaires ainsi que de la zéolite, des sels d'acide citrique, des agents de blanchiment peroxydiques solides, et le cas échéant des activateurs de blanchiment et des polyéthylèneglycols solides ayant une masse relative moléculaire plus grande ou égale à 2 000, en particulier entre 4 000 et 20 000.
- 25 16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'on met en jeu les substances solides ajoutées en une quantité allant de 10 à 50 % en poids, et en particulier de 20 à 45 % en poids -à chaque fois rapportée à la somme constituée par la forme de préparation d'agent tensioactif et le solide.
- 30 17. Granulés d'agents tensioactifs produits selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisés en ce qu'ils renferment de 10 à 100 % en poids, de préférence de 30 à 80 % en poids et en particulier de 40 à 70 % en poids d'agents tensioactifs, à chaque fois rapportés aux granules terminés.
- 35 18. Granulés d'agents tensioactifs selon la revendication 17, caractérisés en ce qu'ils possèdent une densité apparente comprise entre 550 et 1 000 g/litre -de préférence entre 550 et 850 g/litre.
- 40 19. Granulés d'agents tensioactifs selon la revendication 17 ou la revendication 18, caractérisés en ce qu'ils ne contiennent aucune particule ayant une grandeur de particules inférieure à 50 µm.
- 45 20. Granulés d'agents tensioactifs selon l'une des revendications 17 à 19, caractérisés en ce qu'ils possèdent une structure homogène en particulier une forme approximativement sphérique.